بررسی تأثیر نانولوله‌های کربنی بر سینتیک بلورینگی پلی‌اتیلن با چگالی بالا (HDPE)*

ساره مؤذن[۱] سمانه صاحبیان[۲]

چکیده

در این پژوهش نمونه‌های پلی‌اتیلن و نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن/نانولوله‌ی کربنی با استفاده از دستگاه مینی‌اکستروژن تهیه شدند. تغییرات خواص حرارتی و سینتیک بلورینگی غیرهمدمای پلی‌اتیلن در حضور نانولوله‌های کربنی با استفاده از آنالیز حرارتی روبشی تفاضلی در سرعت‌های متفاوت سرمایش مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان می‌دهند که دمای انجماد و آنتالپی فرآیند در حضور نانولوله‌ها افزایش می‌یابد. نانولوله‌ها هم‌چنین به عنوان نقاط جوانه‌زنی رفتار می‌کنند. علاوه بر این، درصد بلورینگی محاسبه شده در نمونه‌های نانوکامپوزیتی نسبت به نمونه‌ی خام افزایش یافته‌است. هم‌چنین، تغییر شاخص اورامی (n)، از مقدار ۳ به ۲ در نمونه‌های کامپوزیتی دیده می‌شود. درنهایت با به‌کارگیری مدل‌های کیسینگر و OFW انرژی فعال‌سازی مورد نیاز فرآیند بلورینگی محاسبه شد.

واژه‌های کلیدی پلی اتیلن با چگالی بالا، نانولوله‌ی کربنی، سینتیک بلورینگی، خواص حرارتی.

Effect of Carbon Nanotubes on Thermal Properties and Crystallization Kinetics of High Density Polyethylene

S.Moazen S.Sahebian

Abstract

In this study, HDPE and its nanocomposites with 1, 2.5 and 5 weight percent of carbon nanotube were prepared using mini-extrusion machine. Thermal properties and crystallization kinetics of samples were studied by differential scanning calorimetry methods at different cooling rates. Results shows that solidification and enthalpy increases in presence of carbon nanotubes. Carbon nanotubes acts as nucleation sites. Besides, relative crystallinity in nanocomposites is higher than pure polyethylene. Furthermore, Avrami index (n) decreases from 3 to 2 in nanocomposites. Finally, the activation energy for the crystallization process was calculated using Kissinger and OFW methods.

Key Words HDPE, carbon nanotube, crystallization kinetics, thermal properties.

.

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹٦/۱/۲۱ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹۸/۳/۲۹ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی‌ارشد مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۲) نویسنده مسئول، استادیار گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد

Email: s.sahebian@um.ac.ir

DOI: 10.22067/ma.v30i2.62559

مقدمه

پلی‌اتیلن، از دسته‌ی ترموپلاست‌ها، پلیمری نیمه‌بلورین است که به علت ویژگی‌های مطلوبی چون قیمت پایین، روش تولید آسان و مقاومت شیمیایی مطلوب در برابر حلال‌های مختلف، به عنوان اولین انتخاب اکثر کاربردهای صنعتی و مهندسی در نظر گرفته می‌شود. در میان پلیمرهای موجود در صنعت، پلی‌اتیلن با چگالی بالا به‌علت چقرمگی مناسب، به خصوص در دماهای کم و مقاومت بالای الکتریکی و شیمیایی مورد توجه بیش‌تری است[1,2]. اما کاربرد این دسته از پلیمرها به علت خواص حرارتی نه‌چندان مناسب با محدودیت مواجه است.

یکی از روش‌های مناسب جهت بهبود خواص حرارتی و مکانیکی پلی‌اتیلن، کامپوزیت‌سازی است. فازهای ثانویه متنوعی در ساخت کامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شود. در سال‌های اخیر نانولوله‌های‌کربنی به علت خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی منحصربه‌فردی که دارند توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب نموده‌اند. نانوکامپوزیت‌های پلیمر/ نانولوله‌کربنی موادی با کاربردهای فراوانند که خواص مکانیکی و حرارتی آن‌ها حتی در مقادیر بسیار کم نانولوله-های کربنی نیز بهبود یافته‌است.[3,8]

خواص ماکروسکوپی پلیمرهای نیمه‌بلورین تا حدود بسیار زیادی به رفتار بلورینگی آن‌ها وابسته است. از این رو، مطالعه‌ی رفتار بلورینگی پلیمرها و کامپوزیت‌هایشان در کاربرد آن‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است. از آن‌جایی که پلیمرها معمولا تحت فرآیندهای غیرهم‌دما قرار می‌گیرند، بررسی سینتیک تبلور غیرهم‌دمای آن‌ها بسیار پرکاربردتر از رفتار بلورینگی هم‌دما است. لذا، پژوهش‌های بسیار زیادی در این زمینه انجام شده است.

افزودن نانولوله‌های کربنی رفتار بلورینگی پلیمرها را به-شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد. که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به نقش نانولوله‌های کربنی به عنوان نقاط جوانه‌زنی در سیستم‌های پلیمری متفاوتی هم‌چون پلی‌اتیلن [9,12] پلی-پروپیلن [13]، نایلون [4,14]، پلی‌اتیلن‌ترفتالات [15,16] و پلی‌وینیل‌الکل [17-19] اشاره کرد. افزایش نقاط جوانه‌زنی منجر به کاهش اندازه‌ی متوسط مناطق بلورین می‌شود[9,12]. کیم و دیگران[12] دریافتند که افزودن نانولوله‌های کربنی به پلی‌اتیلن تولید شده به روش پلیمریزاسیون درجا درصد بلورینگی و مدت زمان میانه‌ی بلورینگی ($t_{1/2}$) را افزایش می‌دهد. درحالی‌که، دمای ذوب تقریباً ثابت می‌ماند. آنها همچنین تغییر شاخص اورامی (n) از ۳ به ۲ را در نمونه‌های کامپوزیتی گزارش کرده‌اند. کودجی و دیگران[20] نیز، اثر مشابهی را برروی درصد بلورینگی پلی‌اتیلن/نانولوله‌ی کربنی و افزایش در دمای ذوب را گزارش کرده‌اند.

تغییرات مقادیر گزارش شده‌ی شاخص اورامی، ناشی از افزودن نانولوله‌های کربنی به زمینه‌ی پلیمری، از روند مشخصی برخوردار نیست. هگنمولر و دیگران[10] تغییر n از ۲ به ۱/۵ در نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن/نانولوله‌ی کربنی را گزارش کرده‌اند. در حالی‌که، گریدی و دیگران[21] افزایش n از ۱/۲ به ۲/۸ در اثر افزودن ۰/۶ درصدوزنی نانولوله‌کربنی به زمینه‌ی پلی‌پروپیلن را مشاهده کردند. هم‌چنین تغییرات n در حضور نانولوله‌کربنی، بدون هیچ‌گونه تغییراتی در زمینه-های پلیمرهای مختلفی از جمله پلی‌اتیلن‌ترفتالات (PET) [16]، پلی‌اتیلن‌اکساید[22] و پلی (اتیلن ۶،۲–نفتالات) [23] گزارش شده‌است.

در پژوهش پیش‌رو، نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن چگالی بالا/نانولوله‌ی کربنی به روش مینی‌اکستروژن تولید و آزمون غیرهم‌دمای کالوریمتری روبشی تفاضلی در سرعت‌های سرمایش مختلف انجام شد. با استفاده از داده‌های آزمون در ابتدا خواص حرارتی پلی اتیلن در حضور نانولوله‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. سپس، سینتیک بلورینگی غیرهم‌دمای نمونه‌ها با استفاده از روش‌های اورامی، کیسینگر و اوزاوا مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت.

روش پژوهش

مواد اولیه. در این پژوهش از پلی‌اتیلن با چگالی بالا با نام تجاری ELTEX@ B4020 ساخت شرکت INEOS انگلیس به عنوان زمینه استفاده شد. از نانولوله‌کربنی چندلایه (MWCNT) به قطر خارجی ۲۰–۶۰ نانومتر و طول ۵–۱۵

میکرومتر و خلوص بیش از ۹۵ درصد از تولیدات شرکت Nanolin چین به عنوان فاز ثانویه استفاده گردید. به منظور افزایش پایداری حرارتی و فرایندپذیری مناسب‌تر پلی‌اتیلن مذکور از استئارات کلسیم و آنتی اکسیدان با نسبت ۰/۲ و ۱۵ درصد وزنی به پلی‌اتیلن اضافه شد.

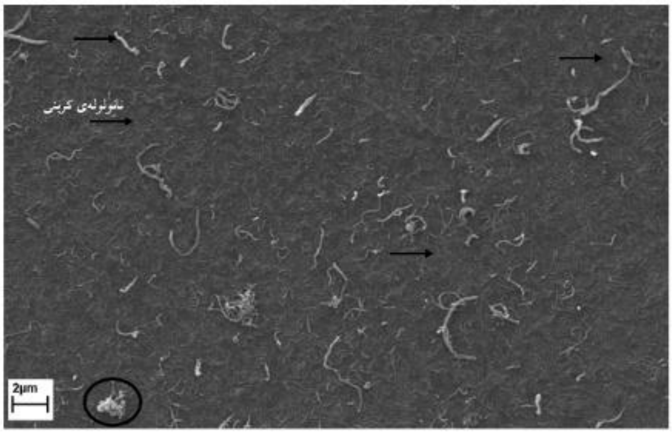
نمونه سازی. به منظور کامپوزیت سازی ابتدا مقادیر ۱، ۲/۵ و ۵ درصد از نانولوله‌ی کربنی به پودر پلی‌اتیلن اضافه گردید. قبل از فرایند اکستروژن، پودر پلی‌اتیلن و مخلوط پودر کامپوزیتی آن در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد در آون خلأ به مدت ٤ ساعت قرار داده شد تا نمونه‌ها به‌طور کامل خشک گردد. در فرآیند اکستروژن سرعت مارپیچ‌ها ۹۰ دور بر دقیقه، مدت زمان مخلوط‌سازی پس از ثابت شدن گشتاور ۱ دقیقه و دمای محفظه اکستروژن ۱۹۰ درجه سانتیگراد انتخاب گردید. پس از مخلوط‌سازی در حالت مذاب، مخلوط کامپوزیتی مذاب توسط سیلندر پیش‌گرم شده به دستگاه تزریق و قالب که به ترتیب دمای ۱۹۰ و ۳۰ درجه سانتیگراد را دارند با فشار تزریق ۷۰۰ بار منتقل شده و به مدت ۳۰ ثانیه نگه‌داری شد.

آنالیز حرارتی روبشی تفاضلی. به منظور بررسی خواص ترمودینامیکی و حرارتی پلی‌اتیلن با چگالی بالا و نانوکامپوزیت‌های آن از آزمون حرارتی روبشی تفاضلی استفاده شد. کالیبراسیون دمایی دستگاه با اندازه‌گیری دمای ذوب ایندیم خالص انجام شد. سیکل انجام شده برروی نمونه‌ها به این صورت است که تمامی نمونه‌ها با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه، از دمای ۱۰ تا دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شده، به مدت ۵ دقیقه در این دما نگه‌داری شده و سپس با سه سرعت متفاوت ۱۰ ، ۲۰ و ۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای اتاق سرد شده و با همان سرعت، مجدداً تا دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد حرارت‌دهی شده‌اند. اتمسفر مورد استفاده در این آزمون هوا است.

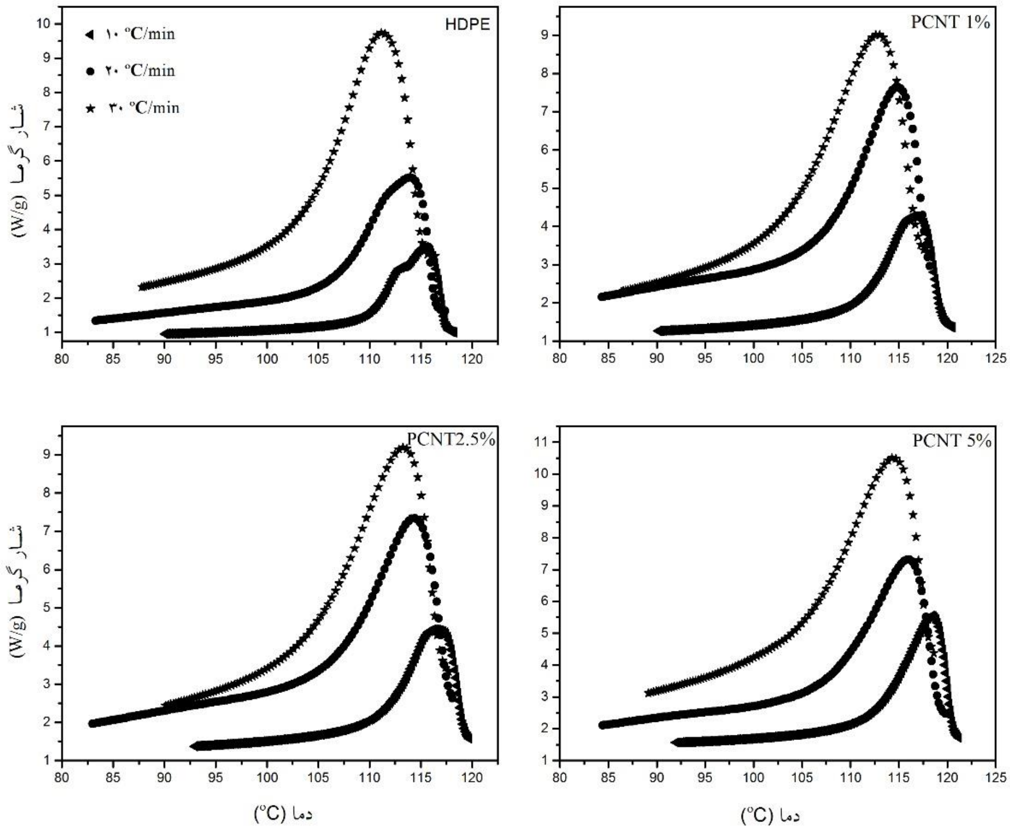
میکروسکوپ الکترونی روبشی. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی VP1450 برای مشاهده ریزساختار پلی-اتیلن با چگالی بالا و PCNT1% استفاده شد. در ابتدا نمونه‌ها در تولوئن حل شده و سپس تا تبخیر کامل حلال در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد نگه داشته شدند. فیلم‌های نازک تهیه شده در محلول اچانت $KMnO_4$ / H_3PO_4 / H_2SO_4 با درصد وزنی به‌ترتیب ٦٨/ ۳۰/ ۲ به مدت ٤٨ ساعت اچ شدند. هم‌چنین، به منظور مشاهده توزیع‌پذیری نانولوله‌های کربنی نمونه‌ی کامپوزیتی حاوی ۱ درصدوزنی نانولوله‌کربنی به مدت ۸ ساعت اچ شد. همان‌طور که شکل (۱) نشان می‌دهد ساختار کامپوزیتی کاملاً حاصل شده‌است. نانولوله‌های کربنی به خوبی در زمینه‌ی پلی‌اتیلن توزیع شده و اثری از اگلومره شدن در ریزساختار وجود ندارد. نقطه‌ی دایره شکل روی سطح رسوب‌هایی با ترکیب $KMnO_4.H_2SO_4$ می‌باشند که حین فرآیند اچ تشکیل شده‌اند.

نتایج

فرآیند بلورینگی غیرهم‌دما. شکل (۲) منحنی تغییرات توان مصرفی برحسب دما برای نمونه‌ی پلی‌اتیلن خالص و نانوکامپوزیت‌های آن را نشان می‌دهد. باتوجه به شکل (۲) با افزایش سرعت سرمایش گستره‌ی نمودار وسیع‌تر شده و به سمت دماهای کمتر انتقال می‌یابد. در سرعت‌های سرمایش کم، نمونه مدت زمان بیش‌تری در دمای بالا باقی بوده و تحرک‌پذیری مولکول‌ها افزایش می‌یابد، در نتیجه فرصت برای جوانه‌زنی و بلورینه شدن افزایش یافته و بلورینگی در دماهای بیش‌تری خاتمه می‌یابد. علاوه بر این با افزایش سرعت سرمایش، مادون انجماد افزایش یافته و کاهش تحرک‌پذیری مولکول‌ها سبب افت پیشرفت بلورینگی می-شود.



شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌ی PCNT 1% در بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰X جهت ارزیابی توزیع نانوله کربنی در زمینه پلی اتیلن



شکل ۲ منحنی تغییرات توان مصرفی برحسب دما برای نمونه‌ی پلی‌اتیلن خالص و نانوکامپوزیت‌های آن در سرعت‌های سرمایش مختلف

جدول ۱ داده‌های مربوط به دمای شروع تحول، دمای پیک انجماد، درصد بلورینگی، تفاضل دمای شروع تحول و دمای پیک تحول انجماد و شیب خط مماس بر منحنی در انتهای فرآیند

نمونه	نرخ سرمایش (°C/ min)	T_{onset} (°C)	T_{peak} (°C)	ΔH (J/g)	X (%)	T_o - T_p (°C)	N=tan α
HDPE	۱۰	۱۱۸/۲۴	۱۱۵/۳۷	۱۰۹/۷۶	۳۷/۴۵	۲/۸۷	-۱/۹۱
	۲۰	۱۱۷/۳۷	۱۱۳/۹۱	۱۲۵/۸۳	۴۲/۹۳	۳/۴۶	-۲/۵
	۳۰	۱۱۸/۶	۱۱۱/۱۳	۱۶۷/۰۱	۵۶/۹۸	۷/۴۷	-۲/۴
PCNT 1%	۱۰	۱۱۹/۷۱	۱۱۶/۲۷	۱۳۹/۵	۴۷/۴۴	۳/۴۴	-۱/۸
	۲۰	۱۱۸/۰۹	۱۱۴/۴	۱۶۲/۳۲	۵۵/۳۸	۳/۶۹	-۲/۲۲
	۳۰	۱۱۷/۷۳	۱۱۳/۲۶	۱۵۶/۳۸	۵۳/۳۵	۴/۴۷	-۲/۲۵
PCNT 2.5%	۱۰	۱۲۰/۵۴	۱۱۶/۶۶	۱۵۴/۴۴	۵۲/۶۹	۳/۸۸	-۱/۱۸
	۲۰	۱۱۸/۱۸	۱۱۴/۹۱	۱۴۸/۳۳	۵۰/۶۱	۳/۲۷	-۲/۳۷
	۳۰	۱۱۸/۳۲	۱۱۳/۰۱	۱۷۱/۲۳	۵۸/۴۲	۵/۳۱	-۱/۸۴
PCNT 5%	۱۰	۱۲۱/۱۹	۱۱۸/۴۵	۱۷۹/۴۵	۶۱/۲۲	۲/۷۴	-۲/۴۵
	۲۰	۱۱۹/۷۸	۱۱۵/۸۲	۱۷۳/۴	۵۹/۱۶	۳/۹۶	-۱/۹۴
	۳۰	۱۱۸/۶	۱۱۴/۲۸	۱۶۹/۱۲	۵۷/۷۰	۴/۳۲	-۲/۲۹

جدول (۱) دمای شروع (T_{onset})، دمای پیک (T_{peak})، آنتالپی فرآیند انجماد (ΔH)، درصد بلورینگی (X)، مدت زمان انجماد و تفاضل دمای شروع تحول و دمای پیک فرآیند انجماد (T_o-T_p) را نشان می‌دهد. در یک سرعت سرمایش ثابت T_p و T_o هر دو در حضور نانولوله‌ها افزایش نموده که نشان‌دهنده‌ی تأثیر نانولوله‌ی کربنی در سینتیک تبلور پلی‌اتیلن چگالی بالا در نواحی تحت کنترل جوانه‌زنی است. دمای Tp با انعطاف‌پذیری زنجیره‌ها مرتبط است، نانوذرات انعطاف‌پذیری زنجیره‌های پلیمری را کاهش داده و در نتیجه سبب افزایش دمای انجماد می‌شود. افزایش دمای شروع تحول در حضور نانولوله‌ها نشان می‌دهد که آنها به عنوان نقاط جوانه‌زنی رفتار می‌کنند.

مقایسه میزان آنتالپی انجماد نشان می‌دهد که در حضور نانولوله‌های کربنی آنتالپی فرایند افزایش یافته که به سبب که تفاوت ظرفیت گرمایی ویژه‌ی پلی‌اتیلن و نانولوله‌ی کربنی و افزایش درصد بلورینگی پلی‌اتیلن در حضور نانولوله‌ها می‌باشد.

درصد بلورینگی نمونه پلی‌اتیلن و کامپوزیتهای آن از رابطه‌ی (۱) محاسبه می‌شود:

$$X = \frac{\Delta H_{Solidification}}{/\Delta H^0} \quad (۱)$$

در این رابطه ΔH انجماد، سطح زیر منحنی حرارتی روبشی تفاضلی و ΔH^o آنتالپی انجماد نمونه ۱۰۰٪ بلورین پلی‌اتیلن با چگالی بالا می‌باشد. درصد بلورینگی با تقسیم ΔH بر مقدار آنتالپی انجماد نمونه‌ی پلی‌اتیلن ۱۰۰٪ بلورین بدست می‌آید، در نتیجه روند تغییرات X همانند ΔH است. بیشینه بلورینگی در نمونه کامپوزیتی با ۵ درصد وزنی نانولوله‌کربنی به‌دست آمده‌است.

با استفاده از نتایج تست کالریمتری روبشی تفاضلی می‌توان اطلاعاتی پیرامون نرخ جوانه‌زنی و رشد اسفرولایت‌ها نیز به‌دست آورد. تفاضل دمای شروع تحول و دمای انجماد (T_o-T_p) رابطه عکس با نرخ رشد اسفرولایت‌ها دارد. همان‌طور که دیده می‌شود بیش‌ترین نرخ رشد اسفرولایت‌ها در نمونه‌ی کامپوزیتی با ۵ درصد وزنی نانولوله‌کربنی حاصل شده‌است. با افزایش سرعت سرمایش در یک نمونه، نرخ رشد روند کاهشی از خود نشان می‌دهد که به‌دلیل کاهش

زمان انجماد و فرصت کم‌تر جهت رشد اسفرولایت‌ها می‌باشد.

شیب خط مماس بر منحنی در انتهای فرآیند انجماد نشان‌دهنده نرخ جوانه‌زنی است. با توجه به جدول (۱) بیشترین مقدار $\tan\alpha$ مربوط به نمونه‌های کامپوزیتی با ۵ درصد وزنی نانولوله‌کربنی و در سرعت سرمایش ۱۰ و نمونه پلی‌اتیلن با چگالی بالا در سرعت سرمایش ۱۰ و ۲۰ است. درصد بلورینگی نسبی از رابطه‌ی (۲) محاسبه می‌شود:

$$X(t) = \frac{\int_{T_0}^{T}\left(\frac{dH}{dT}\right)\times dT}{\int_{T_0}^{T\infty}\left(\frac{dH}{dT}\right)\times dT} \quad (۲)$$

انتگرال صورت کسر مربوط به گرمای آزاد شده در زمان t و انتگرال مخرج گرمای کل آزاد شده پس از اتمام بلورینگی را نشان می‌دهد. شکل (۳) منحنی بلورینگی نسبی برحسب دما را نشان می‌دهد. با افزایش سرعت سرمایش شروع بلورینگی در دماهای کم‌تری رخ می‌دهد. با افزایش درصد نانولوله‌های کربنی دمای شروع بلورینگی به سمت دماهای بالاتر رفته و انجماد در بازه دمایی طولانی‌تری رخ می‌دهد.

سینتیک بلورینگی غیرهم‌دما

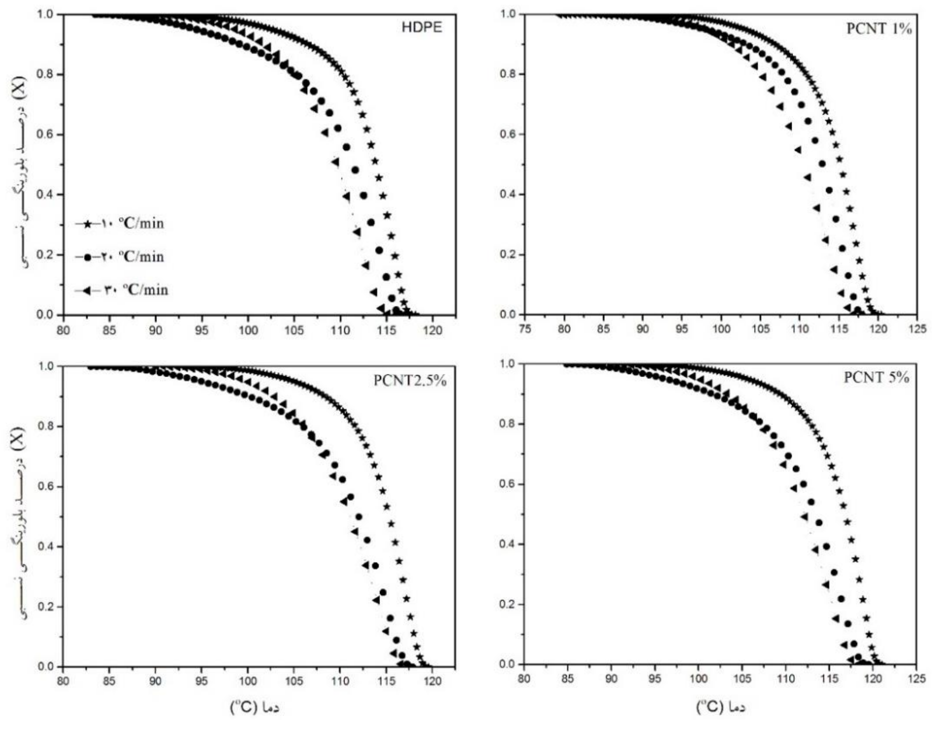
مدل اورامی. مدل اورامی رایج‌ترین روش توضیح مرحله‌ی اولیه‌ی سینتیک بلورینگی غیرهمدماست. در این مدل طبق رابطه‌ی (۳) می‌توان تغییرات بلورینگی نسبی با گذشت زمان را تعیین نمود.

$$X(t) = 1 - \exp(-(kt)^n) \quad (۳)$$

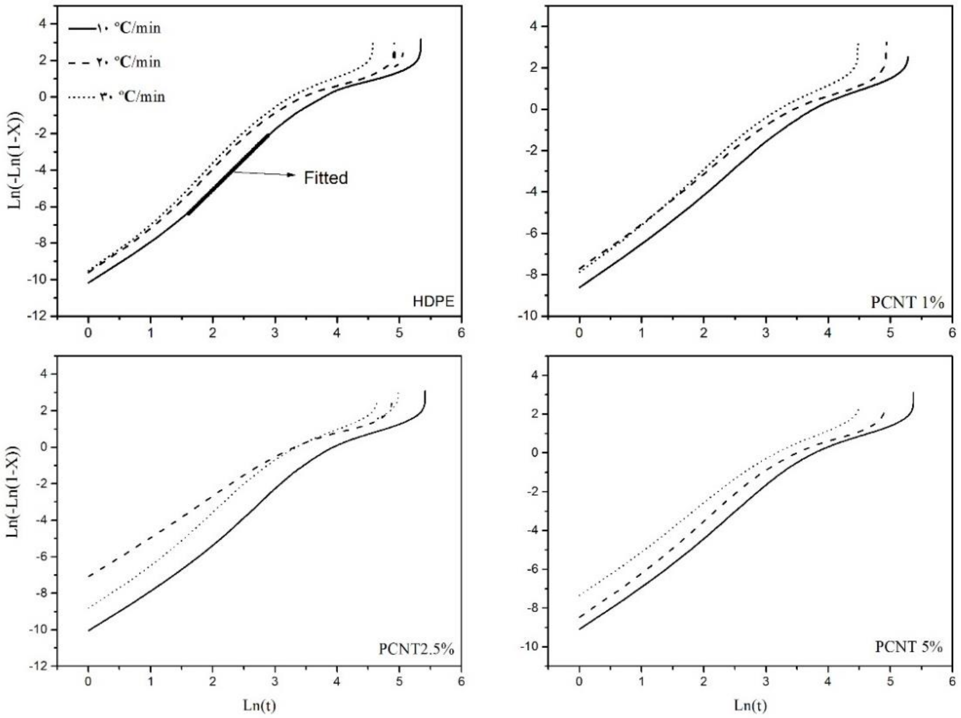
در این رابطه X(t) بلورینگی نسبی در زمان t، n عدد اورامی که اطلاعات قابل قبولی از مکانیزم جوانه‌زنی و نحوه‌ی رشد بلورها در اختیار می‌گذارد و k عدد ثابتی است که نرخ بلورینگی را نشان می‌دهد.

رابطه‌ی (۳) را می‌توان به صورت لگاریتمی زیر بازنویسی کرد.

$$\log[-\ln(1 - X(t))] = \log k + n\log t \quad (٤)$$



شکل ۳ نمودار درصد بلورینگی نسبی بر حسب دما برای نمونه‌ی پلی‌اتیلن و نانوکامپوزیت‌های آن در سرعت‌های سرمایش مختلف



شکل٤ نمودار Ln(-Ln(1-X)) برحسب Ln (t) برای نمونه‌ی پلی‌اتیلن و نانوکامپوزیت‌های آن در سرعت‌های سرمایش مختلف

شکل (٤) نمودار $Ln(-Ln(1-X_t))$ بر حسب Ln(t) را نشان می‌دهد. در تمامی نمونه‌ها و سرعت‌ها، این نمودار از دو قسمت تشکیل شده است. قسمت اول رابطه‌ی خطی را نشان می‌دهد که n و k به‌ترتیب از شیب و عرض از مبدأ آن محاسبه می‌شوند. در قسمت دوم، نمودار از حالت خطی خارج شده که مربوط به بلورینگی ثانویه و برخورد اسفرولایت‌هاست.جدول (۲) مقادیر میانگین n و k در نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در حضور نانولوله‌های کربنی مقدار k افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده‌ی افزایش سرعت تبلور در حضور نانولوله‌های کربنی است. مقدار n نیز با تغییر درصد نانولوله‌ی کربنی در نمونه کامپوزیتی تغییر می‌کند که نشان‌دهنده تغییر در مکانیزم جوانه‌زنی و رشد اسفرولایت‌ها می‌باشد.

ریزساختار نمونه‌های HDPE و PCNT1% در شکل (۵) دیده می‌شود. ساختار منظم اسفرولایتی در نمونه HDPE (شکل (۵–الف)) در تطابق با مقدار شاخص اورامی محاسبه شده‌است و یکدیگر را تأیید می‌کنند. از آن‌جایی که با افزودن نانولوله‌های کربنی عدد اورامی تغییر می‌کند، انتظار می‌رود که ریزساختار متفاوتی نیز مشاهده شود و همان‌طور که شکل (۵– ب) نشان می‌دهد، ریزساختار در نمونه کامپوزیتی دیگر حالت اسفرولایتی ندارد.

مدل کیسینگر. یکی از مهم‌ترین پارامترهای تفسیر استحاله، انرژی فعال‌سازی (E_a) است. از مدل‌های مستقل و وابسته متعددی می‌توان این پارامتر را محاسبه کرد. کیسینگر[24] مدلی را ارائه کرد که از رابطه‌ی (۵) برای محاسبه انرژی فعال‌سازی استفاده می‌کند.

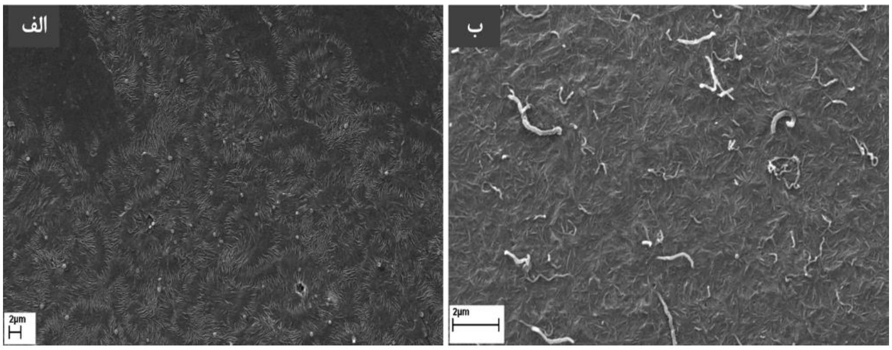
$$\mathrm{Ln}\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \left\{\mathrm{Ln}\frac{AR}{E_a} + \mathrm{Ln}\left[n(1-X_{m)}{}^{n-1}\right]\right\} - \frac{E_a}{RT_m} \qquad (۵)$$

در این رابطه β نرخ سرمایش و T_m دمای متناسب با قله‌ی منحنی کالوریمتری روبشی تفاضلی است. با رسم $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ بر حسب $\frac{1}{T_p}$ خط صافی به‌دست می‌آید که شیب آن برابر E_a/R است. شکل (٦) نمودارهای کیسینگر نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. مقادیر انرژی فعال‌سازی برای

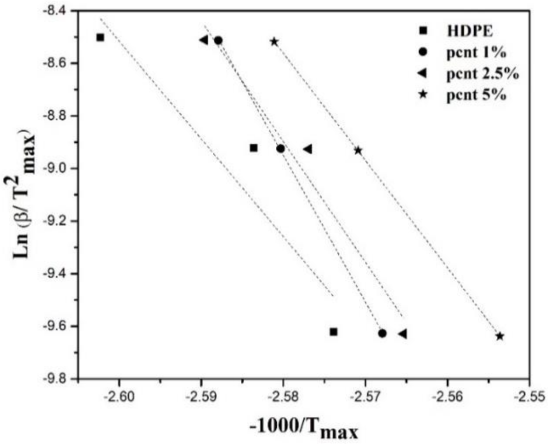
نمونه‌های HDPE، PCNT1%، PCNT2.5% و PCNT5% به ترتیب ۱٦۰، ٤٦۳، ۳۸۵ و ۳۳۹ کیلوژول و R^2 متناسب با آن‌ها ۰/۹۸۲۱۵، ۰/۹۹۹٦۷، ۰/۹٤۰۳۵ و ۰/۹۹۹۹۸ است.

جدول ۲ پارامترهای اورامی (n و k) در سرعت‌های سرمایش مختلف

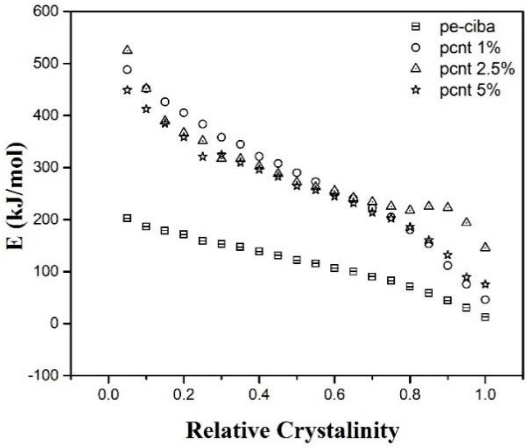
نمونه	سرعت سرمایش (℃ /min)	n	k	میانگین n
HDPE	۱۰	۳/۲	$۸/۹۳\times۱۰^{-٦}$	
	۲۰	۳/٤	$۱/۸۵\times۱۰^{-۵}$	۳/٤
	۳۰	۳/۵	$۲/۱۵\times۱۰^{-۵}$	
PCNT 1%	۱۰	۲/۵	$۸/۷۳\times۱۰^{-۵}$	
	۲۰	۲/۵	$۲/۹\times۱۰^{-٤}$	۲/٦
	۳۰	۲/۸	$۱/۹\times۱۰^{-٤}$	
PCNT 2.5%	۱۰	۲/۸	$۱/۷\times۱۰^{-۵}$	
	۲۰	۲/۳	$٦/٦\times۱۰^{-٤}$	۲/۸
	۳۰	۳	$۳/۰۸\times۱۰^{-۵}$	
PCNT 5%	۱۰	۲/۷	$٤/۷\times۱۰^{-۵}$	
	۲۰	۲/۸	$۹/۹\times۱۰^{-۵}$	۲/۷
	۳۰	۲/٦	$٤/٤\times۱۰^{-٤}$	



شکل ۵ ریزساختار نمونه الف) HDPE در بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰x و ب) PCNT1% در بزرگ‌نمایی ۲۰۰۰۰x



شکل ٦ نمودار $Ln(\beta/T_p^2)$ برحسب $-1000/T_{max}$ برای نمونه‌های مختلف بر اساس مدل کیسینگر



شکل ۷ انرژی فعال‌سازی در مقادیر مختلف کسراستحاله‌ی انجام شده، مطابق با مدل OFW در نمونه‌های مختلف

نتایج نشان می‌دهد که با افزایش درصد وزنی نانولوله‌های کربنی، انرژی فعال‌سازی افزایش می‌یابد. حضور نانولوله‌ها از دو طریق بر انرژی فعال‌سازی اثر می‌گذارد. از یک طرف نانولوله‌ها به‌عنوان نقاط جوانه‌زنی عمل کرده و باعث کاهش E_a می‌شوند.

از طرف دیگر، نانولوله‌های کربنی با کاهش انعطاف‌پذیری زنجیره‌های پلیمری، فرآیند جوانه‌زنی را به تأخیر انداخته و درنتیجه انرژی بیشتری برای جوانه‌زنی مورد نیاز است. همان‌طور که گفته شد در حضور نانولوله‌های کربنی E_a افزایش می‌یابد. البته علی‌رغم نقش جوانه‌زنی نانولوله‌ها، حرکت و منظم شدن زنجیره‌های پلیمری به راحتی نمونه‌های پلیمر خالص صورت نمی‌گیرد.

مدل Ozawa-Flynn-Wall (OFW). با به‌کارگیری مدل کیسینگر یک مقدار میانگین برای انرژی فعال‌سازی کل فرآیند بلورینگی می‌توان محاسبه کرد. روش‌های دیگری نیز وجود دارند که امکان محاسبه‌ی E_a را به صورت مقادیر پیش‌رونده با کسر استحاله‌ی انجام شده، در اختیار قرار می‌دهند. با به‌کارگیری مدل OFW [۲۵، ۲۶] و رابطه‌ی (۶) می‌توان مقدار E_a را در هر کسری از استحاله محاسبه نمود.

$$\log\beta = \log\frac{AE_a}{g(\alpha)R} - 2.315 - \frac{0.457E_a}{RT} \qquad (۶)$$

که در این رابطه β، R، E_a و T به‌ترتیب نرخ سرمایش، ثابت گازها و دما در یک مقدار مشخص از کسر استحاله (α) است و شیب $\log\beta$ برحسب 1/T مقدار انرژی فعال‌سازی در همان کسر استحاله را مشخص می‌کند. در شکل (۷)، E_a برحسب α رسم شده‌است. مطابق نمودارها، با افزایش α کاهش انرژی فعال‌سازی رخ داده‌است. در فرآیند بلورینگی، جوانه‌زنی و رشد هم‌زمان و با مقادیر متفاوتی از انرژی فعال‌سازی اتفاق می‌افتند. در مراحل اولیه بلورینگی، فرآیند عمدتاً تحت کنترل جوانه‌زنی است و E_a دارای مقادیر بالایی است. با پیش‌روی فرآیند، نقش رشد بیش‌تر شده و در نتیجه افت انرژی فعال-سازی دیده می‌شود. علاوه‌براین، حضور نانولوله‌های کربنی منجر به افزایش انرژی فعال‌سازی در مراحل اولیه‌ی جوانه-زنی و رشد بلورک‌ها می‌شود.

نتیجه‌گیری

۱. با افزایش سرعت سرد کردن، گستره‌ی منحنی کالوریمتری روبشی تفاضلی وسیع‌تر گشته و به سمت دماهای کم‌تر می‌رود.
۲. دمای شروع تحول، دمای انجماد و آنتالپی انجماد در حضور نانولوله‌های کربنی افزایش می‌یابد.
۳. درصد بلورینگی با افزودن نانولوله‌های کربنی افزایش می-یابد.

٤. بیشینه‌ی درصد بلورینگی ٦١/٢٢ درصد، درنمونه‌ی PCNT 5% و در سرعت سرمایش١٠°C/min حاصل شد.
٥. تغییر شاخص اورامی (n)، از مقدار ٣ به ٢ در نمونه‌های کامپوزیتی نشان‌دهنده‌ی تغییر در مکانیزم جوانه‌زنی و رشد بلورک‌هاست.
٦. طبق مدل کیسینگر، انرژی فعال‌سازی فرآیند بلورینگی در حضور نانولوله‌های کربنی افزایش می‌یابد.
۷. نتایج مدل OFW نشان می‌دهد که با پیش‌روی فرآیند بلورینگی و چیره شدن رشد بر جوانه‌زنی، انرژی فعال-سازی افت می‌کند.

مراجع

1. Rusu M., Sofian N., Rusu D., "Mechanical and thermal properties of zinc powder filled high density polyethylene composites", *Polymer Testing*, Vol. 20, pp. 409-417, (2001)
2. Murty M., Grulke E., Bhattacharyya D., "Influence of metallic additives on thermal degradation and liquefaction of high density polyethylene (HDPE)", *Polymer degradation and stability*, Vol. 61, pp. 421-43, (1998).
3. Jin Y.-H., et. al., "Polyethylene/clay nanocomposite by in-situ exfoliation of montmorillonite during Ziegler-Natta polymerization of ethylene", *Macromolecular rapid communications*, Vol. 23, pp. 135-140, (2002).
4. Liu T., et. al., "Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon-6 composites", *Macromolecules*,. Vol. 37, pp. 7214-7222, (2004).
5. Sánchez S., et. al., "Carbon nanotube/polysulfone soft composites: preparation, characterization and application for electrochemical sensing of biomarkers", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 11, pp. 7721-7728, (2009).
6. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., "Physical properties of carbon nanotubes", Vol. 35, World Scientific, (1998).
7. Moniruzzaman M., Winey K.I., "Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes", *Macromolecules*, Vol. 39, pp. 5194-5205, (2006).
8. Ajayan P., "Nanotubes from carbon", *Chemical reviews*, Vol. 99, pp. 1787-1800, (1999).
9. Trujillo M., et. al., "Thermal and morphological characterization of nanocomposites prepared by in-situ polymerization of high-density polyethylene on carbon nanotubes", *Macromolecules*, Vol. 40, pp. 6268-6276, (2007).
10. Haggenmueller R., Fischer J.E., Winey K.I., "Single wall carbon nanotube/polyethylene nanocomposites: nucleating and templating polyethylene crystallites", *Macromolecules*, Vol. 39, pp. 2964-2971, (2006).
11. Minus M.L., Chae H.G., Kumar S., "Polyethylene crystallization nucleated by carbon nanotubes under shear", *ACS applied materials & interfaces*, Vol. 4, pp. 326-330, (2011).

12. Kim J., et. al., "Nonisothermal crystallization behaviors of nanocomposites prepared by in situ polymerization of high-density polyethylene on multiwalled carbon nanotubes", *Macromolecules*, Vol. 43, pp. 10545-10553, (2010).

13. Kumar S., et. al., "Fibers from polypropylene/nano carbon fiber composites", *Polymer*, Vol. 43, pp. 1701-1703, (2002).

14. Phang I.Y., et. al., "Crystallization and melting behavior of multi- walled carbon nanotube-reinforced nylon- 6 composite", *Polymer International*, Vol. 55, pp. 71-79, (2006).

15. Tzavalas S., et. al., "Effect of carboxy-functionalized multiwall nanotubes (MWNT-COOH) on the crystallization and chain conformations of poly (ethylene terephthalate) PET in PET-MWNT nanocomposites", *Macromolecules*, Vol. 39, pp. 9150-9156, (2006).

16. Gao Y., et. al., "Functionalized multi-walled carbon nanotubes improve nonisothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate)", *Polymer Testing*, Vol. 27, pp. 179-188, (2008).

17. Ryan K., et. al., "Multiwalled carbon nanotube nucleated crystallization and reinforcement in poly (vinyl alcohol) composites", *Synthetic Metals*, Vol. 156, pp. 332-335, (2006).

18. Coleman J.N., et. al., "High performance nanotube-reinforced plastics: understanding the mechanism of strength increase", *Advanced Functional Materials*, Vol. 14, pp. 791-798, (2004).

19. Cadek M., et. al., "Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites", *Applied physics letters*, Vol. 81, pp. 5123-5125, (2002).

20. Kodjie S.L., et. al., "Morphology and crystallization behavior of HDPE/CNT nanocomposite Part B: Physics ", *Journal of Macromolecular Science*, Vol. 45, pp. 231-245, (2006).

21. Grady B.P., et. al., "Nucleation of polypropylene crystallization by single-walled carbon nanotubes", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 106, pp. 5852-5858, (2002).

22. Jin J., Song M., Pan F., "A DSC study of effect of carbon nanotubes on crystallisation behaviour of poly (ethylene oxide)", *Thermochimica acta*, Vol. 456, pp. 25-31, (2007).

23. Kim J.Y., Park H.S., Kim S.H., "Unique nucleation of multi-walled carbon nanotube and poly (ethylene 2, 6-naphthalate) nanocomposites during non-isothermal crystallization", *Polymer*, Vol. 47, No. 4, pp. 1379-1389, (2006).